

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-255933

(43)Date of publication of application : 13.11.1986

(51)Int.Cl. C08G 75/04

(21)Application number : 60-097513

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1985

(72)Inventor : IWASAKI TAKAO
OKAMOTO TSUNEO

(54) TREATMENT OF POLYMER SLURRY

(57)Abstract:

PURPOSE: To recover a polymer slurry economically, by screening a polymer slurry containing N-methylpyrrolidone (NMP) to separate a slurry containing crystalline alkali chloride and subjecting this slurry to a solid/liquid separation.

CONSTITUTION: An alkali sulfide and a dichloro aromatic compound are polymerized together in NMP to form polyarylene sulfide particles (PAS). In separating PAS from the obtained polymer slurry and recovering NMP therefrom, the polymer slurry containing PAS particles, crystalline and dissolved alkali chloride as a by-product and a PAS oligomer and containing a liquid component based on NMP is screened to separate PAS particles from a slurry containing crystalline alkali chloride. The slurry containing crystalline alkali chloride is subjected to solid/liquid separation to obtain the crystalline alkali chloride and a liquid component from which the solvent is recovered by distillation. PAS particles are washed with an organic solvent and water and the solvent in the washings is recovered. These recovered solvents are recycled. In this way, PAS can be separated in a good purity and the energy required for solvent recovery is low.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑱ 公開特許公報 (A) 昭61-255933

⑲ Int.Cl.⁴
C 08 G 75/04識別記号 庁内整理番号
2102-4J

⑳ 公開 昭和61年(1986)11月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

㉑ 発明の名称 重合体スラリーの処理法

㉒ 特願 昭60-97513
㉓ 出願 昭60(1985)5月8日

㉔ 発明者 岩崎 隆夫 いわき市金山町朝日台119

㉕ 発明者 岡本 恒夫 いわき市錦町前原16の1

㉖ 出願人 吳羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

㉗ 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明細書

1 発明の名称 重合体スラリーの処理法

2 特許請求の範囲

1 N-メチルビロリドン中で硫酸アルカリとジクロロ芳香族化合物よりポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、下記の工程(i)～(iv)を実施することを特徴とする、ポリアリーレンスルフィド重合体スラリーの処理法。

(i) ポリアリーレンスルフィド粒子、副成した結晶及び溶解塩化アルカリ並びにアリーレンスルフィドオリゴマーを含み液成分が主としてN-メチルビロリドンである重合スラリーを節別によってポリアリーレンスルフィド粒子と結晶塩化アルカリ含有スラリーとに分離する工程。

(ii) 該結晶塩化アルカリ含有スラリーを固液分離に付して、結晶塩化アルカリを得るとともに液成分を蒸留してN-メチルビロリドンを

回収する工程。

(iii) 該ポリアリーレンスルフィド粒子を有機溶媒及び水で洗浄する工程。

(iv) 有機溶媒洗浄液より有機溶媒を蒸留回収する工程。

2 重合スラリーよりポリアリーレンスルフィド粒子を節別するときに、(ii)の工程で得られる液成分を注加しながら節別を行う、特許請求の範囲第1項記載の方法

3 重合スラリーよりポリアリーレンスルフィド粒子を節別するときに、(iii)の工程で得られる液成分を注加しながら節別を行う、特許請求の範囲第1項記載の方法

4 ポリアリーレンスルフィド粒子を洗浄する有機溶媒がメタノールまたはアセトンである、特許請求の範囲第1項又は第3項記載の方法

3 発明の詳細な説明

発明の背景産業上の利用分野

本発明は、粒子状のポリアリーレンスルフィド（以下、PASと略記する）を得る方法に関する。さらに具体的には、本発明は、硫化アルキルとジクロル芳香族化合物とをN-メチルピロリドン（以下NMPと略記する）と水とを媒体として反応させて粒子状のPASを結晶塩化アルカリをも含むスラリーとして製造する方法において、このスラリーからPAS、および副成結晶塩化アルカリならびにNMPを効率よく回収するための重合スラリーの処理方法に関する。

従来技術

従来、PASの製造については数多くの方法が提案されており、その代表的な方法はジクロロベンゼンと硫化アルカリとを極性溶媒中で反応させる方法であるが、これについても具体的な反応条件等について種々の提案がされている。

しかし、いずれの方法においても、生成PASを重合の副生物であるアリーレンスルフィドオリゴマーを含む媒液から分離することが困難であって、過去においては一般に溶剤フラッシュ法を用

-ヘキサンなどの抽出剤を用いて一旦抽出したのち、抽出剤から分離回収するというようにNMPの回収を複雑なものとし又多量の排水の処理の問題などがあるものと考えられる。

発明の概要

要旨

上述のような現状に鑑み、本発明者はNMPを溶媒としてPASを重合製造したときの重合スラリーからのPASの分離や溶媒NMPの回収に当たり、水や他の溶媒の使用を極力避けることにより処理プロセスを簡素化してPAS製造の経済性を高めようとするものである。

すなわち、本発明によるポリアリーレンスルフィド重合体スラリーの処理法は、N-メチルピロリドン中で硫化アルカリとジクロロ芳香族化合物よりポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、下記の工程(i)～(iv)を実施すること、を特徴とするものである。

(i) ポリアリーレンスルフィド粒子、副成した結晶及び溶解塩化アルカリ並びにアリーレンスル

いて反応混合物から粉末状のPASが回収されていた。一方、この粉末状のPASは、乾燥したときにはこりとなって飛散しやすい生成物となってそのままでは成形加工に供することが困難であるという問題（これは、嵩密度が比較的低い樹脂に通常付随するものである）も起きる。

このようなことから、重合媒体からの重合生成物であるPASの分離回収を容易にしたPASの回収法が例えば特開昭59-1536号公報に開示されている。この特開昭59-1536号公報記載の方法は、硫化アルカリとジクロロ芳香族化合物をNMPを媒体として重合させ、重合スラリーよりPASを分離し溶媒NMPを回収するに当り、先ず重合スラリーに多量の水を加えて可溶性の塩の大部分を溶解させて後、PASを汎別し、続いて母液よりアリーレンスルフィドオリゴマーを分離除去した後のNMPの水溶液からNMPを回収する場合に、PAS分離の際に多量の水を加えるため多量の水を含むNMPを直接蒸留によりNMPを回収することは不経済であることから、NMPをロ

フィドオリゴマーを含み液成分が主としてNMPである重合スラリーを筋別によってポリアリーレンスルフィド粒子と結晶塩化アルカリを含むスラリーとに分離する工程。

- (ii) 該結晶塩化アルカリを含むスラリーを固液分離に付して結晶塩化アルカリを得るとともに液成分を蒸留してNMPを回収する工程。
- (iii) 该PAS粒子を有機溶媒及び水で洗浄する工程。
- (iv) 有機溶媒洗浄液より有機溶媒を回収する工程。

本発明の好ましい実施態様は、上記(ii)の工程で筋別を行う際に(iii)の工程で得られる液成分または(iv)の工程における有機溶媒洗浄液を注加することからなる。

効果

本発明によれば、前記の公知技術の問題点が解決される。

すなわち、本発明による重合スラリーの処理法はPAS粒子が副生塩化アルカリ結晶よりも粒径が大きい場合に一般に適用されるところ、本発明

によればPAS粒子を副生する微細結晶の塩化アルカリを溶解させることなく篩別できる利点を有する。結晶塩化アルカリを水に溶解させることなくPASを分離できることにより、溶媒NMPに重合時に必要とする水以外の水を持込まないので、その回収再使用が容易である。使用済NMP、メタノールの蒸留、釜残として残るNMP／塩化アルカリ／アリーレンスルフィドオリゴマー混合物からメタノールなどの有機溶媒で抽出回収による溶媒の回収に要するエネルギーが他の方法に比べ著しく少なくて済む。

発明の具体的説明

対象重合スラリー

本発明を適用すべきPAS重合スラリーは、PASが篩別によって結晶塩化アルカリと分離され得るに充分な大きさの粒子のものであるものである。好ましいPAS粒子の大きさは、100ミクロン以上である。

このような粒径のPASを製造する方法としては、例えば、本発明者等によりなされた特願昭59

カリとを篩別することが可能である。

スラリーの処理

上記のような重合スラリーを、たとえばスクリーンを備えた篩別機により結晶塩化アルカリを液側に残すことにより、PAS粒子を重合スラリーより分離することができる。この篩別をより容易にするために本発明においては後の工程で生成する液を注加しながら篩別することも行われる。

篩別分離したPAS粒子にはアリーレンスルフィドオリゴマー及び塩化アルカリが溶存しているNMPが付着しているから、これを洗浄除去する。この洗浄は、先ず有機溶媒で、続いて水で、行う。この場合の洗浄用有機溶媒としては、PASを侵かすことなく水と相溶性があるものが用いられる。好ましいのは塩化アルカリの溶解度が小さくかつ蒸発潜熱の小さい溶媒であり、例えばアセトンやメタノールが好ましく用いられる。PASの洗浄に用いた有機溶媒は蒸留回収して循環使用されるが、その一部または全量を蒸留に付することなく重合スラリーからPAS粒子分離の際の注加液と

- 126725 号明細書に記載されたものがある。この方法は、硫化アルカリとジハロ芳香族化合物とをNMP溶媒中で二段階に重合させる方法であつて、先ず仕込み量硫化アルカリ／モル当り、NMP 0.2～5リットル、および水0.5～2.4モルの媒休中で、180～235℃で、ジハロ芳香族化合物の転化率50～98モル%まで反応させ、続いて仕込み量硫化アルカリ／モル当り2.5～7.0モルの水が存在する状態となるよう水を添加するとともに245～290℃で反応させて粒子状のPASを得る方法である。この方法によれば粒径100ミクロン未満のPASをほとんど含まず、副生する塩化アルカリの大半が微細結晶として析出している重合スラリーが得られる。

重合が終了したときに得られるPAS重合スラリーは、PASのはかに結晶塩化アルカリ、溶解した塩化アルカリ及びアリーレンスルフィドオリゴマーを含み、このスラリーよりPASを直接に固液分離によって得ることは必ずしも容易ではないが、PAS粒子と微細結晶である結晶塩化アル

して用いることもある。

一方、重合スラリーよりPAS粒子を分離した後の結晶塩化アルカリを含むスラリーは、先ず遠心分離法等により結晶塩化アルカリを分離し、母液は蒸留によりNMPを回収して循環使用する。この蒸留に付する前の液の一部を重合スラリーの篩別の際の注加液とすることもある。

なお、重合スラリーからPAS粒子を分離した際の注加液としてPAS粒子を洗浄した有機溶媒例えはメタノールを用いたときには、結晶塩化アルカリ分離液中にメタノールが混入してくるが、NMP回収の際にこれを同時に回収してPAS粒子の洗浄に循環使用することが好ましい。蒸留によりNMPおよびメタノールを回収する際に釜残として残るNMP／NaCl／オリゴマー混合物中のNMPは、メタノールなどの有機溶媒で回収することができる。

メタノールなどの有機溶媒で洗浄したPAS粒子は更に水洗いし、乾燥して製品とする。